

MINERALOGIA DE LOS PRODUCTOS FORMADOS EN HORMIGONES DETERIORADOS POR LA REACCION ALCALI - AGREGADO

Silvina A. MARFIL*/** y Pedro J. MAIZA*/***

*Docente Universidad Nacional del Sur. Bahía Blanca. Buenos Aires. ARGENTINA

**Becaria Comisión de Investigaciones Científicas de la Prov. de Buenos Aires.
ARGENTINA. (CIC).

***Investigador Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).
ARGENTINA

RESUMEN

Se estudiaron, utilizando microscopio petrográfico, los productos de la reacción álcali-agregado. Se trabajó sobre hormigones deteriorados y barras de mortero que resultaron reactivas según el ensayo ASTM C-227.

Estos productos se identificaron como ceolitas en base a sus propiedades ópticas. El índice de refracción, la baja birrefringencia y la extinción recta, permite identificarlos como pertenecientes al grupo de la chabacita y mordenita.

La formación de ceolitas en el hormigón, por reacción de la sílice liberada por los principales materiales deletéreos con los álcalis (Na_2O y K_2O) y su posterior transformación en otras especies por intercambio iónico, serían las responsables del fracturamiento y posterior degradación del hormigón. Según la composición inicial de las ceolitas y dependiendo de la disponibilidad de iones alcalinos en el medio, su presencia en el hormigón provocará un efecto deletéreo o puzolánico.

ABSTRACT

The reaction products developed in deteriorated concrete and in mortar bars taken to be tested as per ASTM C-227 test procedure were studied making use of thin section specimens.

The optical properties defined in the products of alkali aggregate reaction made possible to identify them as zeolites. The index of refraction, the low birrefringence and the parallel extinction induced to identify them as belonging to the chabacite and mordenite group.

The formation of zeolites by reaction of deleterious materials with alkalis and their later transformation into other species by ionic exchange and water absorption would be responsible on the initial composition of zeolites and of the availability of alkaline ions in the medium, their presence in the concrete will produce a deleterious or puzzolanic effect.

La existencia de fenómenos de reacción entre la sílice reactiva de los áridos y los álcalis del cemento fue mencionada por primera vez en 1940 por Stanton, quien estudió expansiones anormales en un hormigón de California. Desde entonces son numerosos los estudios realizados sobre dicha reacción aunque aún no es claramente entendido el fenómeno por el cual se produce, ni se conocen los productos resultantes.

Con el propósito de evaluar el desarrollo de la reacción álcali-agregado e identificar los productos de reacción, se estudiaron hormigones dañados y barras de mortero que resultaron reactivas según el ensayo ASTM C-227.

Se utilizaron diferentes técnicas tales como: microscopía óptica, SEM, TEM, EDAX y DRX, de las cuales la primera permitió identificar el producto de la reacción y las demás confirmarlo.

Los materiales estudiados, tanto en hormigones dañados como las barras de mortero reactivas, presentan exudaciones blanquecinas y diferente grado de fracturamiento. Los productos se extrajeron bajo lupa binocular para ser analizados por SEM, EDAX y DRX. Por SEM, pudieron observarse cristales fibrosos en el interior de cavidades y grietas y cristales de calcita en la superficie del hormigón. Los primeros se estudiaron con EDAX, aunque no fue posible establecer claramente su composición cuantitativa. Cualitativamente se determinó la presencia de Si, Al, K y Ca entre los componentes principales.

Por DRX en la mayoría de los casos se obtuvo calcita y cuarzo. Debido a la similitud de las estructuras cristalinas de los feldspatos y las ceolitas y a la complejidad del material que se analizó (componentes del cemento, cuarzo, feldspatos y otros del árido y los productos de reacción), acomplexan el difractograma de manera tal que las determinaciones no son precisas. Se identificaron como productos de reacción a ceolitas K-H, asociadas a cuarzo y calcita como se muestra en la tabla I.

TABLA I

Muestra		JCPDS 15-692			JCPDS 5-586		
Hormigón 6		Ceolita K-H			Calcita		
"d" Å	1/lo	"d" Å	1/lo	hkl	"d" Å	1/lo	hkl
9.86	-	9.8	10	100	-	-	-
7.19	-	7.14	60	111	-	-	-
3.857	11	-	-	-	3.86	12	102
3.341*	4	-	-	-	-	-	-
3.241	-	3.25	100	141	-	-	-
3.184	-	3.18	90	942	-	-	-
3.038	100	-	-	-	3.035	100	104
3.000	-	2.96	40	321	-	-	-
2.841	3	-	-	-	2.845	3	006
2.510	-	2.55	20	-	-	-	-

Hasta 2θ Cu $K_{\alpha 1}$ = 35°
 * = Cuarzo

El estudio de hormigones con el microscopio petrográfico, utilizando secciones delgadas, permitió identificar como productos de reacción a ceolitas. Se trata de minerales incoloros, de baja birrefringencia, elongación positiva y muy bajos índices de refracción (entre 1.4704 y 1.4809), medidos por el método de inmersión con luz de sodio. La extinción es recta o con un ángulo $\gamma = c$ muy pequeño. La birrefringencia, según el color de interferencia oscila entre 0.002 y 0.005. Según estas características serían ceolitas del tipo erionita o gmelinita (pertenecientes al grupo de la chabacita) o mor-denita. Las ceolitas aparecen, en los hormigones dañados, rellenando cavidades, en fisuras o como alteración de minerales preexistentes.

En la fotomicrografía N° 1 se observa una cavidad esférica con gran cantidad de ceolita, en la intersección de tres fracturas, en las que cristalizó también ceolita, con un hábito característico, transversal a la dirección de la fractura.

En la fotomicrografía N° 2 se observa un clasto de cuarzo con extinción ondulante reemplazado en su borde externo por ceolita y rodeado por fracturas también con este material.



FOTOMICROGRAFIA N° 1 (x125)



FOTOMICROGRAFIA N° 2 (x125)

CONSIDERACIONES

Los minerales considerados potencialmente reactivos son las variedades pobremente cristalizadas o amorfas de la sílice (tridimita, ópalo, etc.), el vidrio volcánico y las arcillas del tipo montmorillonita. Estos materiales liberan gran cantidad de sílice en medio fuertemente alcalino, la que reaccionará con el Na_2O y K_2O del medio provocando la reacción álcali-agregado, la que produce no sólo la degradación del hormigón, sino también en ocasiones, la destrucción del mismo.

En laboratorio se sintetizaron ceolitas Na-P y K-H utilizando soluciones de NaOH y KOH respectivamente a 40 °C tanto a partir de vidrio volcánico como de tridimita. (Marfil et al. 1988).

El cuarzo y feldespatos se comportan como inertes, pero el primero si está deformado y el segundo alterado a minerales arcillosos se comportarán como potencialmente reactivos. Los productos de la reacción álcali-agregado se identificaron ópticamente como ceolitas.

Mc Cáleb (1962), obtuvo ceolitas (phillipsita y analcima) a partir de montmorillonita con soluciones de NaOH y KOH. La phillipsita es un producto de alteración del vidrio. Las mayores relaciones Al/Si favorecen la formación de este mineral. La afinidad termodinámica de los cationes metálicos es K mayor que Na mayor que Ca. Los factores que

afectan la ceolita que se formará son: la relación Si/Al y Ca/Alcalis en el material inicial y la actividad del calcio en la solución reaccionante. (Wirsching 1981).

Barrer et al. (1981), estudiaron reacciones de intercambio en ceolitas Na-P a 25°C. Tanto la variación en el contenido de agua como el intercambio iónico están asociados con los cambios de estructura reversibles. Sintetizaron ceolitas a partir de caolinita obteniendo primero un modelo pseudocúbico que cambió luego a pseudotetragonal con una contracción de volúmen de 60 \AA^3 en la celda unidad debido a la pérdida de agua durante el intercambio. También sintetizaron ceolitas K-F. La celda es de mayor tamaño en las ceolitas sódicas que en las potásicas o cálcicas.

Según Pasaglia (1981), las dimensiones de "c" en la celda unidad para las chabacitas se incrementan con el contenido de aluminio y "a" se incrementa con el número de cationes intercambiables, principalmente cuando el sodio es dominante. Las dimensiones de la celda unidad dependen estrechamente de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el gel.

Aiello et al. (1968), obtuvieron ceolita A, hidrosodalita y ceolita Na-P, en ambiente sódico y ceolita K-F, chabacita y ceolita K-A en ambiente potásico a partir de montmorillonita y haloisita. Algunas de ellas no son estables, la ceolita A cambia a hidrosodalita la cual pasa a su vez a analcima. El pasaje a la forma más estable implica un incremento de 1888 \AA^3 en la celda unidad (265 % en volúmen).

CONCLUSIONES

1. Los materiales potencialmente reactivos son las variedades de sílice amorfa o pobremente cristalizada, el cuarzo con extinción ondulante, las rocas volcánicas con pasas vítreas o aquellas que han sufrido procesos de argilización, ceolitización, etc.
2. Los productos de la reacción álcali-agregado se identificaron como ceolitas en base a sus propiedades ópticas. Pudiendo corresponder a miembros del grupo de la érionita, gmelinita o mordenita.
3. La reacción álcali-agregado se produce a partir de materiales deletéreos en un medio fuertemente alcalino. El primer producto de reacción es un gel, el cual se transforma posteriormente a una ceolita. El crecimiento de los cristales a partir del gel provoca un incremento de volúmen que comienza a fisurar el hormigón. Se inicia en los bordes de los clastos reactivos a partir de los cuales se desarrolla la cristalización.
4. Los cristales de ceolita aparecen rellenando cavidades, en fisuras o como reemplazo de minerales reactivos preexistentes. En el primer caso aparecen distribuidos al azar mientras que en segundo crecen siempre perpendiculares a la dirección de la fractura.
5. Si se forma una ceolita cálcica y el medio es rico en sodio y potasio, estos cationes se intercambiarán con el calcio provocando un efecto puzolánico, en cambio si la ceolita toma calcio para liberar sodio y potasio provocará un efecto nefasto.

6. El estudio petrográfico de hormigones deteriorados (utilizando cortes delgados), permite identificar los componentes deletéreos presentes, estudiar el fenómeno de fracturamiento y observar la cementación producida por el gel y su posterior cristalización.

LISTA DE TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- AIELLO R.; FRANCO E. (1968). Formazione de zeoliti per trasformazione de halloysite e montmorillonite a bassa temperatura ed in ambiente alcalino. Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. Soc. Sci. Lett. Nápoli. 35. pag. 1-29.
- BARRER R. M. and MURRAY B. M. (1981). Cation exchange of ceolite Na-P. Journal of the Chemical Society A. N° 18. pp. 2909-2914.
- MARFIL S. A.; MAIZA P. J. y MAS G. R. (1988). Minerales sintetizados en condiciones experimentales que simulan el fraguado del hormigón del cemento portland. Seg. Jorn. Geol. Bon. Bahía Blanca. Argentina. Actas. Pag. 683-695.
- Mc CALEB (1962). Clay and clay minerals. I. Nat. Conf. Pag. 276.
- PASAGLIA E. (1970). The crystal chemistry of chabazites. Am. Mineralogist. 55. Pag. 1278-1301.
- STANTON T. E. (1940). Expansion of concrete through reaction between cement and aggregate. Am. Soc. Civil. Eng (A.S.C.E.) Vol. 66. pag. 1781-1811.
- WIRSCHING U. (1981). Experiments on the hydrothermal formation of calcium zeolites. Clay and Clay Minerals. Vol. 29. N° 3. pag. 171-183.